

31. 3. 2004

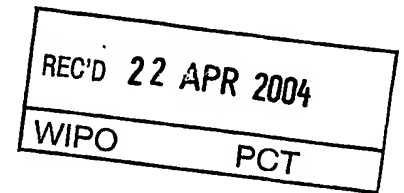
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 0 0 3 5 2
[ST. 10/C]: [J . P 2 0 0 3 - 1 0 0 3 5 2]



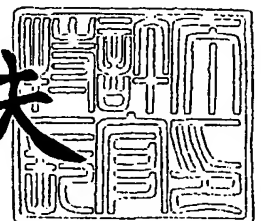
出 願 人
Applicant(s): 三光化学工業株式会社
柳田 祥三

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 7 5 7 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 KA99453B
【提出日】 平成15年 4月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C315/04
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県高座郡寒川町倉見 5 7 1
ソニアハイツ 2 1 4 号

【氏名】 榎田 宏隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川口市戸塚 4 3 9 3 - 1

【氏名】 藤本昌樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県富士見市勝瀬 1 4 1 1
シティヴェールふじみ野二番館 1 3 0 1

【氏名】 中村 勝則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東 3 - 1 - 2 3 - 2 0 3

【氏名】 山本 哲士

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市西緑丘 2 丁目 2 番 6 - 6 4 3

【氏名】 和田 雄二

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市鶯台 2 丁目 1 0 - 1 3

【氏名】 柳田 祥三

【特許出願人】

【識別番号】 390036881

【氏名又は名称】 三光化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 597033823

【氏名又は名称】 柳田 祥三

【代理人】

【識別番号】 100102668

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐伯 憲生

【電話番号】 03-5205-2521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことを特徴とする 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項 2】 転位反応を、溶融状態で行う請求項 1 に記載の 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項 3】 転位反応を、実質的に酸素が存在しない雰囲気下で行う請求項 1 または 2 に記載の 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する分野】**

本発明は、感熱記録材料の顕色剤またはポリマー添加剤として有用な物質である 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンは、感熱記録材料の顕色剤またはポリマー添加剤として有用な物質であり、4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンをクライゼン転位反応して 3, 3' - ジアリル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法が提案されている。例えば 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンをトリクロロベンゼン溶媒中 216 ~ 219℃で 10 時間反応させて、mp 139 ~ 144℃のものを収率 93.3% で得ている（特許文献 1）。また、含まれるアルカリ量を水酸化ナトリウム換算で 50 ppm 以下にした 4, 4' - ジアリルオキシジフェニルスルホンを、パラフィン系溶媒中 205 ~ 210℃で 7 時間反応させて、精製後の収率

70.9%、純度（液体クロマトグラフィ）96.2%を得ている（特許文献2および3）。これらの方法はいずれも長時間200℃以上の高温で反応させなければならないという欠点がある。

【0003】

【特許文献1】

特開昭60-169456

【特許文献2】

特開2002-30064

【特許文献3】

特開2002-30065

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、反応時間が短く高収率で3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことにより、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、従来7時間ないし10時間かかっていた反応を、数分～30分程度の短時間で、高収率で製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は

(1) 4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことを特徴とする3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

(2) 転位反応を、溶融状態で行う(1)に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

(3) 転位反応を、実質的に酸素が存在しない雰囲気下で行う(1)または(2)に記載の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの

製造方法

に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明は、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことにより実施される。

【0007】

本発明の原料となる4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンは、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとアリルクロリドやアリルブロミドを有機溶媒中、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物などのアルカリの存在下に反応させることにより製造される（特開昭60-169456）。原料の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン中に含有されるアルカリは、本発明における転位反応の際に、3, 3'-ジアリル-4, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホンや5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサー-2-メチルインダンなどの副生物の生成を促進する可能性がある。これらの副生物は除去が困難であり、感熱記録材料の顕色剤に使用した場合に地肌カブリ等の品質低下の原因となるために、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン中に含有されるアルカリ量が、数10ppm以下の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを用いるのが好ましい。

【0008】

本発明に用いられるマイクロ波は、通常300MHz～30GHzの周波数を有する電磁波であり、いずれを用いても良い。工業用マイクロ波照射機は2450MHzまたは918MHzが使用されているので、通常はそれを使用すればよい。照射時間は仕込量、マイクロ波照射装置のワット数などによって異なるので一概に言えないが、反応温度に達してから通常100～10kWで1～60分である。反応のコントロールのし易さなどから5～30分程度で反応が終了するようにするのが好ましい。反応温度は150～350℃、好ましくは230～300℃、より好ましくは240～290℃の範囲で電磁波の断続的照射（on-off）等により制御する。本発明に用いられるマイクロ波照射実験装置は、例えばマイ

ルストーン社、CEM社、マイクロ電子(株)社等によって製作・販売されている。

【0009】

本発明において、転位反応は、無溶媒または溶媒の存在下のいずれでもおこなうことができる。溶媒を用いる場合は、不活性で高沸点の溶媒が好ましい。例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシドのような極性溶媒、o-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンのようなクロロベンゼン類、高沸点の脂肪族炭化水素などを用いることができる。溶媒を用いる場合、原料として用いる4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンをも溶媒に溶解して使用してもよく、また原料を湿らせる程度の少量を使用してもよい。

無溶媒もしくは原料を湿らせる程度の少量の溶媒を用いたときは、原料を予め溶融状態とし、その状態でマイクロウェーブを照射して、転移反応を行うのが好ましい。原料を予め溶融状態にするには原料にマイクロウェーブを照射して溶融状態としてもよいし、またはその他の方法、例えば従来の電熱ヒーターまたは熱媒体を用いるヒーターで加熱して溶融状態としてもよい。

本発明においては、設備の仕込効率が良いことおよび溶媒回収が不要なことから、無溶媒で転移反応を行うのが好ましい。

【0010】

本発明においては、副反応や重合反応を抑制するために、反応を窒素、アルゴン等不活性ガスの雰囲気下で実質的に酸素のない状態で行うことが好ましい。また副生物を抑制するため、反応系にメトキシヒドロキノン、ブチルヒドロキノンの如き酸化防止剤や有機塩基化合物、例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ジメチルアミノピリジンなどのN, N-ジ低級アルキル芳香族アミン類、ヘキサメチレントトラミン、キヌクリジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、1, 10-フェナントロリン等のフェナントロリン、キノキサリンなどの含窒素環状化合物などを添加し、その存在下に反応を行うのが好ましい。低級アルキル基としては炭素数1ないし6、好ましくは1ないし3のアルキル基が好ましい。芳香族アミン類における芳香環としては5ないし6員環

、好ましくは6員環の芳香環が挙げられる。含窒素環状化合物としては炭素数5～15程度、より好ましくは6乃至12程度の含窒素環状化合物（窒素原子数は1ないし4個で、環を形成する全原子の半分以下が好ましい）が好ましい。これらの副反応抑制剤の添加量は4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して1質量%（以下特に断りのない限り質量%）以下で充分であり、通常0.01%～0.5%程度である。

【0011】

反応は4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを一度に反応器に仕込んでからマイクロ波を照射する回分式でも、マイクロ波を照射している反応器に4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを連続的または小分割して供給する半回分式、マイクロ波を照射している反応器に4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを連続的に供給しながら、生成物を連続的に排出する流通式でも実施できる。

【0012】

反応生成物は高速クロマトグラフィで確認することができる。反応終了後、得られた反応生成物中の3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含量は85%以上である。これを常法例えばアルカリ水溶液に溶解した後、酸析するか、または有機溶媒中に加熱溶解後、冷却して結晶を析出させ、濾過により単離するか、または酸析と有機溶媒からの再結晶の両者を組み合わせる等の方法により精製することができる。このようにして得られた精製3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度は、通常97%以上（高速クロマトグラフィにおける面積%）であり、収率は80%以上である。

【0013】

【実施例】

本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0014】

実施例1

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン 10.00 g と N, N-ジメチルアニリン 0.01 g を仕込み、窒素置換した。窒素流入下で 2450 MHz のマイクロ波を 100 W で照射して、160℃で熔融後、照射の on-off により反応温度を 280℃に保持して5分間反応した。得られた反応生成物の液体クロマトグラフィ分析値は、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、ジ転位体と略す）89.5%、3-アリル-4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン（以下、モノ転位体と略す）1.4%、5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル 1-オキサー 2-メチルインダン（以下、インダン体と略す）1.1%、3-アリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、モノアリル体と略す）1.5%、異性体 0.8%、2量体 1.8%であった。

この反応生成物を 10 重量%水酸化ナトリウム水溶液に溶解後、少量の活性炭を加えて加熱攪拌して脱色処理し、活性炭を濾別した濾液に塩酸を加えて中和、結晶を析出させることにより、純度 96%～98%の精製 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを 80%～90%の収率で得ることができる。

【0015】

実施例 2

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン 10.00 g と N, N-ジメチルアニリン 0.01 g を仕込み、窒素置換した。窒素流入下で 2450 MHz のマイクロ波を 100 W で照射し、160℃で熔融後、照射の on-off により反応温度を 255℃に保持して20分反応した。得られた反応生成物の液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 91.1%、モノ転位体 1.6%、インダン体 1.0%、モノアリル体 1.1%、異性体 0.6%、2量体 1.4%であった。

この反応生成物を実施例 1 に記載の方法により精製することにより、純度 96%～98%の精製 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを 80%～90%の収率で得ることができる。

【0016】

実施例 3

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン 10.00 g を仕込み、窒素置換した。窒素流入下で 2450 MHz のマイクロ波を 100 W で照射し、160℃で熔解後、照射の on-off により反応温度を 280℃に保持して 5 分反応した。得られた反応生成物の液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体 87.4%、モノ転位体 1.9%、インダン体 1.7%、モノアリル体 2.6%、異性体 1.7%、2 量体 1.9% であった。この反応生成物を実施例 1 に記載の方法により精製することにより、純度 96%~98% の精製 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを 80%~90% の収率で得ることができる。

【0017】

【発明の効果】

従来 7 時間ないし 10 時間かかっていた 4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンから 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの転移反応を、数分ないし 30 分程度の時間で行うことができ、かつ目的物の収率も高収率で、従来法に比して遜色がなく、更に無溶媒でも反応ができることから、経済的に非常に有利である。

【書類名】 要約書

【課題】 反応時間が短く、収率が良好な、感熱記録材料の顕色剤として有用な 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供する。

【解決手段】 4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位させて 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する。

特願 2 0 0 3 - 1 0 0 3 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 3 6 8 8 1]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋本町 3 丁目 8 番 5 号

氏 名

三光化学工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 0 0 3 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 7 0 3 3 8 2 3]

1. 変更年月日

1 9 9 7 年 3 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県川西市鶯台 2 - 1 0 - 1 3

氏 名

柳田 祥三